

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-145713

⑬ Int.Cl.⁴
H 01 G 9/02

識別記号 庁内整理番号
B-7924-5E

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電解コンデンサ用電解液

⑯ 特 願 昭60-286980

⑰ 出 願 昭60(1985)12月20日

⑱ 発 明 者 森 彰 一 郎 茨城県稲敷郡阿見町中央8-3-1 三菱油化株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 宇 恵 誠 茨城県稲敷郡阿見町中央8-3-1 三菱油化株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷 正久

明 細 書

1. 発明の名称

電解コンデンサ用電解液

2. 特許請求の範囲

(1) マレイン酸およびシトラコン酸の四級アンモニウム塩を溶質として使用することを特徴とする電解コンデンサ用電解液。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電解コンデンサ用電解液に関するものである。

本発明によれば、電導度の非常に高い優れた電解コンデンサ用電解液(以下単に電解液と称することがある)が得られる。

従来の技術

電解コンデンサ用電解液としてエチレングリコール溶媒に、溶質として硼酸やアジピン酸の四級アンモニウム塩を溶解させたものが知られている。また、低温特性の優れた電解液としては、更に凝固点の低いN,N-ジメチルホルムアミドやγ-ブチ

ロラクトン等の溶媒に、アジピン酸やマレイン酸の四級アンモニウム塩を溶解させたものが知られている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、電解コンデンサの低インピーダンス化に伴い更に電導度の高い電解液が望まれており、特開昭59-78522には二塩基性カルボン酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($4 \leq n \leq 8$)の四級アンモニウム塩を、2~10重量%の水を含有したアミド溶媒に溶解させた電導度の高い電解液が開示されているが、十分とはいえない。

問題点を解決するための手段

本発明者等は、電導度の更に高い新規な電解液を見い出すべく鋭意検討を行ない、不飽和二重結合を有し酸性度の高いマレイン酸およびシトラコン酸の四級アンモニウム塩が従来のアジピン酸等の四級アンモニウム塩の2倍以上の電導度を示すことを見い出し本発明を完成した。

即ち、本発明はマレイン酸およびシトラコン酸の四級アンモニウム塩を溶質として使用することを特徴とする電解コンデンサ用電解液を提供する

ものである。

発明の効果

本発明で溶質として使用するマレイン酸およびシトラコン酸の四級アンモニウム塩は溶媒に対する溶解性が良く、その電解液は非常に高い電導度を示し、凝固点〜沸点範囲の広い溶媒と併に用いることにより、使用温度範囲の広い優れた電解コンデンサ用電解液となる。

発明の具体的説明

本発明において用いられるマレイン酸およびシトラコン酸の四級アンモニウム塩としてはテトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム等の脂肪族四級アンモニウム塩、N,N-ジメチルピロリジニウム、N,N-ジメチルピベリジニウム、N,N-ペンタメチレンピベリジニウム等の脂環式四級アンモニウム塩、および、N-エチルピリジニウム等の芳香族四級アンモニウム塩を例示することができる。

本発明のマレイン酸およびシトラコン酸の四級

- 3 -

酸の四級アンモニウム塩の溶解量は飽和濃度以下、好ましくは5〜40重量%の範囲である。また、上記電解液中の溶解塩の酸と塩基のモル比は1:2〜2:1の範囲であり、電導度に関してはモル比が1:1の時が最も好ましい。

マレイン酸およびシトラコン酸の四級アンモニウム塩は例えばマレイン酸およびシトラコン酸1モルに対して、1又は2モルの水酸化第四アンモニウム水溶液で中和した後、水を減圧留去し、得られた生成物をメタノールより再結晶し、真空乾燥して得られるが、本発明の電解液は、溶媒にマレイン酸およびシトラコン酸と水酸化第四アンモニウム水溶液を加え、溶解後、脱水して調整することもできる。

本発明の電解液は、本質的には、マレイン酸およびシトラコン酸の四級アンモニウム塩と溶媒よりなるが、電蝕防止、漏れ電流の低減、水素ガス吸収等の目的で種々の助溶質、例えば、磷酸誘導体、ニトロベンゼン誘導体等を添加することができる。また、電導度の向上、化成性改善等の目的

- 5 -

アンモニウム塩を溶解させる溶媒としては、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等のアミド溶媒、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のカーボネート溶媒、エチレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ等のアルコール溶媒、3-メトキシプロピオニトリル等のニトリル溶媒、およびトリメチルホスフェート等の磷酸エステル溶媒の単独あるいは混合溶媒を例示することができる。これらの中でも γ -ブチロラクトンを主体とする溶媒が毒性が低く、電解コンデンサの封孔剤のフタックやハロゲンの混入が少ない等のことから特に好ましい。

上記溶媒に対するマレイン酸およびシトラコン

- 4 -

で1〜10重量%の水を添加することができる。

実施例

以下に実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

γ -ブチロラクトン溶媒に20重量%のマレイン酸のモノテトラエチルアンモニウム塩を溶解させて電解液を得た。この電解液の25℃における電導度は13.7 mS/cmであり、比較例1のアミン塩や比較例4のアジピン酸塩の場合の2倍以上の高い電導度を示した。また、十、一組のアルミニウム平滑箔に2 mA/cm²の定電流印加時の火花発生電圧は83 Vであつた。

実施例2〜6

実施例1において、 γ -ブチロラクトンの代わりに、N,N-ジメチルホルムアミド(実施例2)、プロピレンカーボネート(実施例3)、 γ -ブチロラクトン/エチレングリコール(80wt%/20wt%)混合溶媒(実施例4)、3-メトキシプロピオニトリル(実施例5)、トリメチルホスフェ

- 6 -

ート(実施例6)を使用した電解液の電導度および火花発生電圧を測定した。その結果を第1表に示した。

実施例7～10

実施例1において、マレイン酸のモノテトラエチルアンモニウム塩の代わりに、モノテトラプロピルアンモニウム塩(実施例7)、モノテトラブチルアンモニウム塩(実施例8)、モノN-メチル-N-エチルピロリジニウム塩(実施例9)、ジテトラエチルアンモニウム塩(実施例10)を使用した電解液の電導度および火花発生電圧を測定した。その結果を第1表に示した。

実施例11

実施例1において、マレイン酸のモノテトラエチルアンモニウム塩の代わりにシトラコン酸のモノテトラエチルアンモニウム塩を使用した電解液の電導度は11.8 mS/cm、火花発生電圧は86Vであつた。

比較例1～3

マレイン酸のモノトリエチルアンモニウム塩20

- 7 -

PC : プロピレンカーボネート

EG : エチレングリコール

MPN : 3-メトキシプロピオニトリル

TMP : トリメチルホスフェート

(以下余白)

重量%をγ-ブチロラクトン(比較例1)、N,N-ジメチルホルムアミド(比較例2)、プロピレンカーボネート(比較例3)溶媒に溶解させた電解液を得た。その電解液の電導度を測定した結果を第2表に示した。

どの溶媒でも本発明の四級アンモニウム塩の方が非常に高い電導度を示すことがわかる。

比較例4～8

アジピン酸のモノテトラエチルアンモニウム塩20重量%をγ-ブチロラクトン(比較例4)、N,N-ジメチルホルムアミド(比較例5)、プロピレンカーボネート(比較例6)、3-メトキシプロピオニトリル(比較例7)、トリメチルホスフェート(比較例8)溶媒に溶解させた電解液を得た。その電解液の電導度を第2表に示した。

本発明のマレイン酸およびシトラコン酸塩の方が非常に高い電導度を示すことがわかる。

なお、第1表、第2表では次の略号を使用した。

GBL : γ-ブチロラクトン

DMF : N,N-ジメチルホルムアミド

- 8 -

第1表

	溶媒	溶質(20wt%)	電導度 (25℃) (mS/cm)	火花電圧 (V)
実施例1	GBL	マレイン酸モノテトラエチルアンモニウム	13.7	83
2	DMF	“	20.5	80
3	PC	“	10.0	60
4	GBL/EG (80w/20w)	“	8.1	75
5	MPN	“	14.0	67
6	TMP	“	8.8	142
7	GBL	マレイン酸モノテトラプロピルアンモニウム	9.5	—
8	GBL	マレイン酸モノテトラブチルアンモニウム	7.3	76
9	GBL	マレイン酸モノN-メチルN-エチルピロリジニウム	10.9	90
10	GBL	マレイン酸ジテトラエチルアンモニウム	7.8	78
11	GBL	シトラコン酸モノテトラエチルアンモニウム	11.8	86

第 2 表

	溶媒	溶質 (20wt%)	電導度 (25℃) [mS/cm]
比較例 1	G B L	マレイン酸モノトリ エチルアンモニウム	4.2
2	DMF	、	12.8
3	P C	、	3.4
4	G B L	アジピン酸モノテトラ エチルアンモニウム	5.3
5	DMF	、	8.7
6	P C	、	4.8
7	M P N	、	6.1
8	T M P	、	3.6

特許出願人 三菱油化株式会社

代理人 弁理士 古 川 秀 利

代理人 弁理士 長 谷 正 久

-11-